

MANUFACTURE OF 4-OXAALDEHYDE

Publication number: JP61238752

Publication date: 1986-10-24

Inventor: UORUFUGANGU HERUDERITSUHI; FURANTSU
MERUGAA; RORUFU FUITSUSHIYAA

Applicant: BASF AG

Classification:

- international: *B01J29/00; B01J29/06; B01J29/86; B01J29/88;
C07B41/06; C07B61/00; C07C45/00; C07C45/60;
C07C47/198; C07C47/277; C07C47/37; C07C47/47;
C07C67/00; C07C69/145; C07C69/708; C07D213/30;
C07D307/12; C07D307/42; C07D319/00; C07D319/06;
C07D333/00; C07D333/16; C07D405/04; C07D407/04;
C07D409/04; C07D521/00; B01J29/00; C07B41/00;
C07B61/00; C07C45/00; C07C47/02; C07C47/20;
C07C47/28; C07C47/38; C07C67/00; C07C69/00;
C07D213/00; C07D307/00; C07D319/00; C07D333/00;
C07D405/00; C07D407/00; C07D409/00; C07D521/00;
(IPC1-7): B01J29/06; C07C45/60; C07C47/198;
C07C47/277; C07C69/145; C07C69/708; C07D213/00;
C07D213/30; C07D307/00; C07D307/12; C07D319/00;
C07D319/06; C07D333/00; C07D333/16; C07D405/04;
C07D407/04; C07D409/04; C07D521/00*

- european: *C07C45/60; C07C47/198; C07C47/277; C07C47/37;
C07C47/47; C07D213/30C; C07D307/12; C07D307/42C;
C07D333/16*

Application number: JP19860080294 19860409

Priority number(s): DE19853513725 19850417

Also published as:



EP0199210 (A2)
US4709097 (A1)
EP0199210 (A3)
DE3513725 (A1)
EP0199210 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP61238752

Abstract of corresponding document: **US4709097**

4-oxa-aldehydes are prepared by catalytic isomerization of a 1,3-dioxane using an acidic zeolite catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-238752

⑬ Int. Cl.⁴

C 07 C 47/198
B 01 J 29/06
C 07 C 45/60
47/277

識別記号

庁内整理番号

8018-4H
7059-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月24日

8018-4H※審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 4-オキサアルデヒドの製法

⑯ 特 願 昭61-80294

⑰ 出 願 昭61(1986)4月9日

優先権主張 ⑱ 1985年4月17日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3513725.8

㉑ 発 明 者 ウォルフガング・ヘル デリツヒ ドイツ連邦共和国6710フランケンタール・マンハイマー・シユトラーセ18ツエー

㉒ 発 明 者 フランツ・メルガー ドイツ連邦共和国6710フランケンタール・マックス・スレフオクト・シユトラーセ25

㉓ 発 明 者 ロルフ・フィツシャー ドイツ連邦共和国6900ハイデルベルク・ベルクシユトラーセ98

㉔ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国6700ルードウィヒスハーフェン・カール-ボツシュ-ストラーセ38

㉕ 代 理 人 弁理士 小林 正雄
最終頁に続く

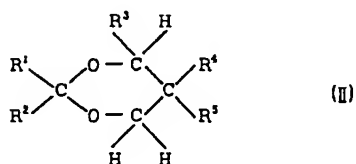
明 細 書

発 明 の 名 称

4-オキサアルデヒドの製法

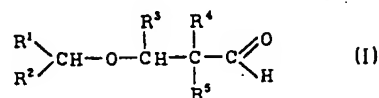
特 許 請 求 の 範 囲

次 式



(R¹、R²、R³及びR⁴は互いに無関係に同一でも異なつてもよく、水素原子、18個以下の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、5～8個の炭素原子を有するシクロアルキル基又はシクロアルケニル基、6～16個の炭素原子を有するアリール基、アルキルアリール基、アルアルキル基、アルアルケニル基又はアルケニルアリール基、又は複素環族基を意味し、そのほかR¹とR²

及び/又はR³とR⁴はそれが結合する炭素原子と一緒になつてシクロアルカン、シクロアルケン又は複素環を形成してもよく、そして前記の基はさらに反応条件下で不活性の基を有してもよく、R³は水素原子又は直鎖状又は分岐状のアルキル基を意味する)の1,3-ジオキサンを、酸性ゼオライト触媒を用いて異性化することを特徴とする。次式



(式中の記号は前記の意味を有する)で表わされる4-オキサアルデヒドの製法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、1,3-ジオキサンの接触異性化による4-オキサアルデヒドの製法に関する。

1,3-ジオキサン又はその誘導体を転位させて、β-アルコキシアルデヒドにすることは公知である(J. A. C. S. 82巻1960年641

9 ~ 6 4 2 0 頁及び同書 8 4 巻 1 9 6 2 年 3 3
0 7 ~ 3 3 1 9 頁及び 3 3 1 9 ~ 3 3 2 6 頁参
照)。この場合触媒としてはシリカゲル及び軽
石が用いられた。使用した触媒は強い不活性化
現象を示した。その活性及び選択性は経済的に
はなお不満足である。天然物質である軽石(そ
の産地によつて種々の組成を有しうる)の詳細
が明らかでないため、それは反応に制御不可能
な影響を与えやすい(ハウベン・ワイル著メト
ーデン・デル・オルガニツシエン・ヘミー IV /
2 巻 1 4 9 頁 1 9 5 5 年参照)。

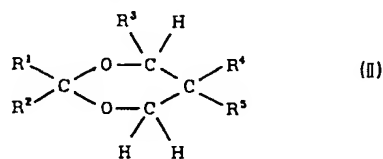
西 独 特 許 出 願 公 開 2 9 2 2 6 9 8 号 明 細 書 に
は、触媒として周期律表Ⅲ A 族及び／又はⅢ B
族の元素の水酸化物及び水酸化アルカリを添加
した二酸化珪素を使用して、1,3-ジオキサン
からβ-アルコキシビバリンアルデヒドを製造
する方法が記載されている。若干の進歩を示す
この触媒は、既知の酸性中心を中和したものと
相違する。この触媒を完成するために必要な純
粋なランタニドであるプラセオジウム及びネオジ

(R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^3 は互いに無関係に同一でも異なつてもよく、水素原子、18個以下の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、5～8個の炭素原子を有するシクロアルキル基又はシクロアルケニル基、6～16個の炭素原子を有するアリール基、アルキルアリール基、アルアルキル基、アルアルケニル基又はアルケニルアリール基、又は複素環族基を意味し、そのほか R^1 と R^2 及び/又は R^4 と R^3 はそれが結合する炭素原子と一緒になつて5～7個の環員子を有するシクロアルカン、シクロアルケン又は複素環を形成してもよく、そして前記の基はさらに反応条件下で不活性の基を有してもよく、 R^3 は水素原子又は直鎖状又は分岐状のアルキル基を意味する) の1,3-ジオキサンを、酸性ゼオライト触媒を用いて異性化することを特徴とする、次式

ムの化合物は、高価で入手の容易でない化学品である。好ましく用いられる市販のランタニド混合物であるジジメチルは組成が種々異なるので、工業的触媒の再生産が困難である。前記触媒の使用期間は、わずかに数時間であり、その再生法は説明されていない。

本発明の課題は、既知物質であるがこれまで工業的に得られなかつた4-オキサアルデヒドを、対応する1,3-ジオキサンから製造することを可能にし、そしてこのために必要な触媒は簡単に入手可能で、高い活性及び容易に再生しうる点で優れている改善された方法を開発することであつた。さらに触媒の長い使用期間において、高い変化率及び選択率が保証されることも必要である。

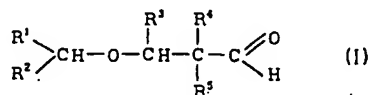
本発明は、次式

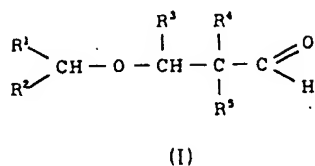
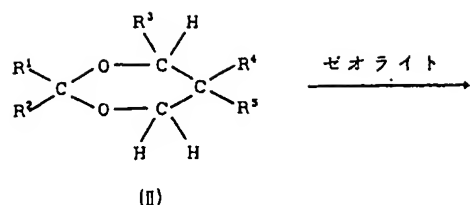


(式中の記号は前記の意味を有する) で表わされる 4-オキサアルデヒドの製法である。

本発明方法においては、前記の触媒に対する要求が大部分満足される。技術水準からみて本方法の成功は特に予想外である。なぜならば従来法と反対に、酸性中心の排除が示されたからである。したがって特に高い酸性ならびに狭い構造因子により優れたゼオライトが、広範囲に顕著な成果を与えることは予期されなかつた。

この1,3-ジオキサンの4-オキサアルデヒドへの転位は、例えば普通のエーテル化法によつては入手できないか又は入手困難なヒドロキシネオアルカナルのエーテルを、高変化率において高選択率で製造するために、好適な手段を提供する。転位は次式により示される。





出発物質として用いられる式 II の 1,3-ジオキサン及び対応する式 I の 4-オキサアルデヒドは基 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^3 を含有し、これらは同一でも異なつてもよく、互いに無関係に水素原子、18個以下特に1~12個特に好ましくは1~6個の炭素原子を有する分岐状又は非分岐状のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、5~8個特に5~6個の炭素原子を有するシクロアルキル基又はシクロアルケニル基、6~16個特に6~12個の炭素原子を有する

シクロアルカン、シクロアルケン又は複素環を形成してもよい。

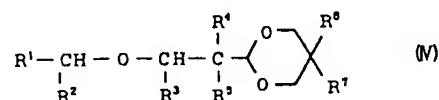
R^3 は他の基と無関係に、水素原子又は1~12個特に1~8個特に好ましくは1~4個の炭素原子を有するアルキル基を意味する。

アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基の例は次のものである。メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、プロペニル、i-プロペニル、n-ブチル、i-ブチル、n-ペンテニル、i-ペンテニル、n-ヘキシル、ヘキセニル、ヘプチル、ヘプテニル、オクチル、オクテニル、ノニル、ノネニル、デシル、デセニル、ドデシル及びドデセニル。アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基は、さらに反応条件下で不活性の置換基、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシ基又はカルボキサート基を有する。

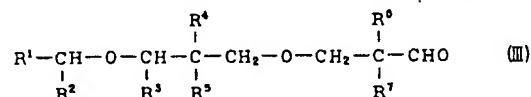
シクロアルキル基の例は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロ

アリール基、アルキルアリール基、アルアルキル基、アルアルケニル基又はアルケニルアリール基、1個もしくは数個の異種原子例えば窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含有する飽和又は不飽和の複素環族基である。

前記の基は、さらに反応条件下で不活性な置換基を有する。例えば化合物 II から生成する生成物 I は、ジオールと反応して一般式



(R^6 及び R^7 は R^4 及び R^3 の前記の定義の範囲内にある) のアセタールを経由して、次式



のアルデヒドを形成する。

基 R^1 と R^2 及び / 又は R^4 と R^3 及び / 又は R^6 と R^7 は、それが結合する炭素原子と一緒になつ

ペンテニル基又はシクロヘキセニル基である。

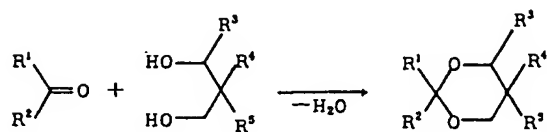
芳香族基の例は、フェニル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、3-フェニルブチル基、2-フェニルブチル基又は3-フェニルブテニル基である。これらは場合によりさらに、反応条件下で不活性の基により置換されていてもよい。

複素環族又は複素芳香族の基の例は、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン、フラン、テトラヒドロチオフェン(チオファン)、ジヒドロチオフェン、チオフェン、ビリジン又はチオピランの残基である。これらの基はさらに、反応条件下で不活性の基、例えばアルキル基又はハロゲン原子により置換されていてもよい。

本発明方法の出発物質としては、特に R^3 が水素原子で、 R^4 と R^3 が前記の有機基である 1,3-ジオキサンが適している。

式 II の出発化合物は、公知方法によりアルデヒド又はケトン又はその容易に分解する誘導

体、例えばジアルキルケタール又はアセタールと1,3-ジオールから、次の反応式により製造できる。



ジオール成分としては例えば次の化合物が用いられる。プロパンジオール-1,3、2-メチル-2-エチル-2-フェニル-、2,2-ジメチル-、2,2-ジエチル-、2-メチル-2-エチル-、2-メチル-2-プロピル-、2-メチル-2-ブチル-、2-メチル-2-フェニル及び2-エチル-2-ブチル-プロパンジオール-1,3、1,1-ジメチロールシクロヘキサン及び-ペンタン、3,3-ジメチロールテトラヒドロフラン及び-ピラン及び2,2,4-トリメチル-ペンタンジオール-1,3。

-6-アルデヒド、2,5-ジメチル-5,6-ジヒドロピラニル-6-アルデヒド、フリル-2-アルデヒド及び-3-アルデヒド、チエニル-3-アルデヒド、2-、3-又は4-ピリジアルデヒド。

ケトンとしては例えば次のものが用いられる。アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシアセトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロベニルケトン、メチルイソブテニルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘキセノン、3,5,5-トリメチルシクロヘキセノン-2、メチル-、エチル-及びビニル-フェニルケトン、メチルフリルケトン、アセチルアセトン及びアセト酢酸エステル。

前記の化合物は、置換1,3-ジオキサンを製造するために使用できる成分であり、本発明方

適当なカルボニル成分の例は、脂肪族、芳香族又は複素環族のアルデヒド及びケトン又はそのアセタールならびに低沸点アルコールとのケタールである。

飽和脂肪族アルデヒドの例は次のものである。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール及びより高級の同族ロースアルカナール、例えばデカナール、イソブチルアルデヒド、2-メチルブタナール、3-メチルブタナール、3,3-ジメチルブタナール、2-メチルペンタナール、2-エチルヘキサナール及び2-メチルデカナール、グリオキサール、メチルグリオキサール、マロンジアルデヒド、サクシンジアルデヒド及びグルタルジアルデヒド。

複素環族アルデヒドの例は次のものである。テトラヒドロフリル-2-アルデヒド及び-3-アルデヒド、テトラヒドロチエニル-2-及び-3-アルデヒド、5,6-ジヒドロピラニル

法の利用範囲は多数の1,3-ジオキサンに限られるものでない。

他の置換アルカナールの例は、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパナール(ヒドロキシビバリンアルデヒド)、メトキシ-及びブトキシビバリンアルデヒド、4-アセトキシブチルアルデヒド及び5-ホルミルバレリアン酸エチルエステルである。

そのほか不飽和アルデヒドも使用可能で、その例は次のものである。アクロレイン、 α -メチルアクロレイン、 α -エチルアクロレイン、より高級の α -アルキル-、イソアルキル-及びアルケニルアクロレイン、ブテン-(2)-アール、ブテン-(3)-アール、2-メチル-ブテン-(2)-アール、2-メチル-ペンテン-(2)-アール、2-エチル-ヘキセン-(2)-アール、2,2-ジメチル-ペンテン-(4)-アール、2-メチル-4-アセトキシ-ブテン-(2)-アール、2-メトキシメチル-アクロレイン、2-(3-メトキシカルボニルプロピル)-アクロレイン

及び2-メチル-4-クロル-ブテン-(2)-アル。

芳香族アルデヒドの例は、ベンズアルデヒド、p-メトキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、2-フェニル-及び3-フェニルプロパナール、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド、桂皮アルデヒド及びベンジルアクロレインである。

本発明による1,3-ジオキサンの転位のための触媒としては、酸性ゼオライト触媒が用いられる。ゼオライトは結晶性アルミノ珪酸塩であつて、これは共通の酸素原子により結合されている SiO_2 及び Al_2O_3 四面体の固定した三次元網状組織を有する高度配置構造を有する。Si原子及びAl原子の酸素原子に対する比率は1:2である(ウルマンス・エンテクロペディ・デル・テヒニツシエン・ヘミー4版24巻575頁1983年参照)。アルミニウム含有四面体の電子価は、結晶中のカチオン例えばアルカリ

の混合物である。

本発明による異性体化に特に好適なものは、アルミノ-、ボロー及び鉄シリケートゼオライトである。アルミノシリケートゼオライトは、例えばアルミニウム化合物好ましくは $\text{Al}(\text{OH})_3$ 又は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及び珪素化合物好ましくは高分散二酸化珪素をアミン特に1,6-ヘキサレンジアミン又は1,3-プロパンジアミン又はトリエチレンテトラミンの水溶液の中で、アルカリ添加物又はアルカリ土類添加物を用い又は用いないで、100~220℃で自生圧下に反応させることにより製造できる。得られるアルミノシリケートゼオライトは、原料の使用量の選択によつて10~40000の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有する。このアルミノシリケートゼオライトは、エーテル性媒質例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、アルコール性媒質例えばメタノールもしくは1,4-ブタンジオール又は水の中で、合成することもできる。

ボロシリケートゼオライトは、例えば珪素化

イオン又は水素イオンにより平均化される。カチオン交換は可能である。四面体間の空間は、乾燥又は焼成による脱水の前は水分子により占められている。

ゼオライトではアルミニウムの代わりに、他の元素例えばB、Ga、Fe、Cr、V、As、Sb等を格子中に組み込むことができ、あるいは珪素を4価の元素例えばGeと交換することもできる。

触媒としては、フオウジャサイト群のゼオライト例えばゼオライトY又はモルデナイト群からのもの、又は細孔ゼオライト例えばエリオナイト群又はカバサイト群のものが用いられる。本発明の方法には特にペンタシル型のゼオライトが有利である。このゼオライトは種々の化学的組成を有する。それはアルミノ-、ボロー、鉄-、ガリウム-、クロム-、ひ素-、アンチモン-及びビスマスシリケートゼオライト又はその混合物、ならびにアルミノ-、ボロー、ガリウム-及び鉄ゲルマネートゼオライト又はそ

合物例えば H_3BO_3 を珪素化合物好ましくは高分散二酸化珪素と、アミン特に1,6-ヘキサレンジアミン又は1,3-プロパンジアミン又はトリエチレンテトラアミンの水溶液中で、アルカリ添加物又はアルカリ土類添加物を使用し又は使用しないで、90~200℃で自生圧下に反応させることによつて、合成される。このボロシリケートゼオライトは、アミン水溶液の代わりに、エーテル例えばジエチレングリコールジメチルエーテル^{の溶液}又はアルコール例えば1,6-ヘキサジオールの溶液中でも、同様に製造できる。

鉄シリケートゼオライトは、例えば鉄化合物好ましくは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を珪素化合物好ましくは高分散二酸化珪素と、アミン特に1,6-ヘキサレンジアミンの水溶液中で、アルカリ添加物又はアルカリ土類添加物を用い又は用いないで、100~220℃で自生圧下に反応させることにより得られる。

こうして製造されたアルミノ-、ボロー又は鉄シリケートゼオライトは、単離し、100~

160℃好ましくは110℃で乾燥し、そして450～550℃好ましくは500℃で焼成したのち、結合剤を90:10ないし40:^(重量%)60の割合で使用して、棒状又は錠剤状に成形される。結合剤としては、種々の酸化アルミニウム好ましくはペーマイト、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が25:75ないし90:5好ましくは75:25の無定形アルミノシリケート、二酸化珪素好ましくは高分散 SiO_2 、高分散 SiO_2 と高分散 Al_2O_3 の混合物、高分散 TiO_2 又は粘度が適する。成形後、押出物又は圧搾物を110℃で16時間乾燥し、そして500℃で16時間焼成する。

単離したアルミノ、ボロー又は鉄シリケートゼオライトを、乾燥後直接に成形し、そして成形したのちに焼成すると、特に有利な触媒が得られる。製造されたアルミノ、ボロー又は鉄シリケートゼオライトは、純粋な形で結合剤なしに、棒状又は錠剤状で使用する事ができ、その際棒状化剤又は解膠剤として、例えばエチルセルロース、ステアリン酸、ばれいしよ澱粉、

可能にするためには、ゼオライトを変性することも有利である。触媒の適当な変性法は、例えば成形してないゼオライトに、イオン交換又は含浸によつて金属塩を付与することである。特にゼオライトに、遷移金属例えばMo、Fe、Zn、Cu又は特にW、あるいは貴金属例えばPd又は希土類金属例えばLaを付与することにより、優れた触媒が得られる。

付与は好ましくは次のようにして行われる。例えば成形したペンタシルゼオライトを直立管に装入し、例えば前記金属のハロゲン化物又は硝酸塩の水溶液又はアンモニア性溶液を、20～100℃で導通する。このイオン交換は、例えば水素型、アンモニウム型又はアルカリ型のゼオライトについて行うことができる。ゼオライトへの金属付与の他の可能性は、ゼオライト材料を、例えば前記金属のハロゲン化物、硝酸塩又は酸化物の水溶液、アルコール溶液又はアンモニア性溶液で含浸することである。イオン交換の場合も含浸の場合も、続いて少なくとも

蟻酸、しゅう酸、酢酸、硝酸、アンモニア、アミン、珪素エステル、グラファイト又はその混合物を使用できる。

ゼオライトがその製造様式によつて触媒活性の酸性H形でなく、例えばNa形であるときは、これを例えばアンモニウムイオンによるイオン交換及びそれに続く焼成によつて、あるいは酸で処理することによつて、全部又は一部を希望のH形に変えることができる。

本発明によりゼオライト触媒を使用する場合に、炭素析出により不活性化が起こつたときは、空気又は空気/窒素混合物を用いて400～550℃好ましくは500℃で炭素付着物を除去することにより、ゼオライトを再生することが推奨される。これによつてゼオライトは最初の活性を回復する。

部分炭化(ブレコーク)によつて、触媒活性を希望の生成物の最適選択率にすることができる。

高い選択率、高い変化率及び長い使用期間を

乾燥が、希望ならば再度の焼成が行われる。

実施態様によつては、例えばタングステン酸 H_2WO_4 を少なくとも大部分を水に溶解する。この溶液に、成形された又は成形されないゼオライトを、ある時間例えば30分間浸漬する。上置液があれば、水を回転蒸発器により除去する。次いで湿つたゼオライトを約150℃で乾燥し、そして550℃で焼成する。この浸漬処理は、希望の金属含量になるまで、数回繰り返すことができる。

例えばアンモニア性 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を製造し、その中に純粋な粉末状ゼオライトを40～100℃で攪拌しながら添加して約24時間懸濁させる。戸過し、約150℃で乾燥し、そして約500℃で焼成したのち、得られたゼオライト材料を、結合剤を用い又は用いなくて棒状又は粒状にし、あるいは流動物に加工する。

H型で存在するゼオライトのイオン交換は次のようにして行われる。このゼオライトを棒状又は粒状にして塔に装入し、これに例えばアン

モニテ性 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を $30 \sim 80^\circ\text{C}$ の少し高められた温度で、 $15 \sim 20$ 時間^(循環)導通する。次いで水洗し、約 150°C で乾燥し、そして約 550°C で焼成する。

多くの金属付与ゼオライトにおいては、水素による後処理が有利である。

変性は例えば次の方法によつても可能である。成形した又は成形しないゼオライト材料を、酸例えば塩酸、弗化水素酸又は磷酸を用いて及び／又は水蒸気を用いて処理する。

こうして得られる触媒は、希望に応じて棒状体、錠剤、粉末又は流動触媒として使用できる。長さ $2 \sim 4$ mm の棒状体、直径 $3 \sim 5$ mm の錠剤あるいは粒径が $0.1 \sim 0.5$ mm の粉末又は流動触媒を使用することが好ましい。

本発明の転位のため普通に選ばれる反応条件は、気相中で $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 好ましくは $230 \sim 400^\circ\text{C}$ 、及び負荷 WHSV が $0.1 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ 好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ (g 1,3-ジオキサン / g 触媒 及び 1 時間) である。一般に変化率は、

922698 号明細書に記載の触媒を $1 \sim 2$ 時間の短時間作用させた場合を示すもので、触媒活性は 4 時間後には實際上ゼロに低下した。

温度の上昇に伴つて著しく上昇するが、選択率は特定の温度範囲でわずかに減少する。

操作は常圧で、あるいは出発化合物の揮発性に応じて減圧又は加圧で行われ、その際連続的操作が好ましい。

反応後、生成した 4-オキサアルデヒドを、常法例えば蒸留により反応混合物から単離する。未反応の 1,3-ジオキサン(II)は、所望により本発明の反応に再供給される。

本発明方法により得られる化合物及びその一連の誘導体は、生理活性物質例えば抗菌剤として有用であるほか、価値ある中間体である。例えば既知の手段により、例えば酸素を用いる酸化、例えば接触水素化による還元又はアミノ水素化によつて、これに対応するアミン、アルコール又は酸にすることができる。本発明のエーテルを例えば西独特許出願公開 2922698 号の方法により三級ブチルパーオキシエステルに変えると、価値ある重合開始剤が得られる。

比較例 41 及び 42 は、西独特許出願公開 2

例 1 ～ 36

攪拌式反応器(ウエンデル 0.6 cm 、長さ 90 cm) 中で等温条件下に、反応を気相中で少なくとも 6 時間続けて行つた。生成物の分離及び特性決定は常法により行われた。生成物(II)及び出発物質(III)の定量は、ガスクロマトグラフィにより行われた。

例中で用いられる 1,3-ジオキサンから 4-オキサアルデヒドへの転換用触媒は、次のものである。

触媒 A

高分散 SiO_2 640 g 、 H_3BO_3 122 g 及び 1,6-ヘキサンジアミン水溶液(50:50 重量% 混合物) 8000 g から、攪拌式オートクレーブ中で水熱合成法により 170°C で自生圧下に、ペンタシル型のポロゼオライトを製造する。尹過及び洗浄したのち、結晶性反応生成物を 100°C で 24 時間乾燥し、そして 500°C で 24 時間焼成する。このポロシリケートゼオライトは、 SiO_2 94.2 重量% 及び B_2O_3 2.3 重量% から成る。

これをベーマイトと共に重量比 $60:40$ で

成形し、2mmの棒状体となし、110℃で16時間乾燥したのち、500℃で24時間焼成する。

触媒 B

ペンタシル型の純粋なポロゼオライト（製造は触媒 A を参照）を、成形助剤を用いて2mmの棒状体に成形し、110℃で16時間乾燥したのち500℃で24時間焼成することにより、触媒 B が得られる。

触媒 C

鉄シリケートゼオライトから、ペーマイトを重量比60:40で使用して棒状体となし、これを500℃で16時間焼成することにより、触媒 C を製造する。ペンタシル型の鉄シリケートゼオライトは、1,6-ヘキサンジアミン水溶液（50:50重量%混合物）に溶解した水ガラス2730g、ならびに96%硫酸210g及び水4250gに溶解した硫酸鉄310gから、攪拌式オートクレーブ中で水熱反応条件下に自生圧及び165℃において、4日間かけて

合成し、次いで尹過し、洗浄し、100℃で24時間乾燥したのち500℃で24時間焼成する。この鉄シリケートゼオライトは1.77の $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比を有し、 Na_2O 含量は0.62重量%である。この棒状体を20%塩化アンモニウム溶液を用いて、500℃で焼成した生成物の残留ナトリウム含量が0.06重量%となるまでイオン交換する。

触媒 D

触媒 A を飽和 H_2WO_4 水溶液に約30分間浸漬し、上澄液の水を回転蒸発器により除去する。次いで触媒を130℃で乾燥したのち、550℃で焼成する。この処理は必要ならば、触媒のW含量が4重量%になるまで繰返される。

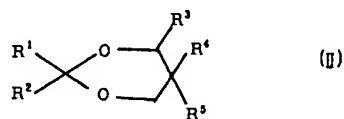
触媒 E（比較触媒 DOS 2922698）

詳細が西独特許出願公開2922698号明細書に示される市販の普通の SiO_2 （例えば BASF 社製 D11/11）51gを、0.1N 酢酸51g、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3.19g、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3.21g 及び CH_3COOK 2.66g からの溶液で含浸

し、乾燥したのち600℃で4時間焼成する。

例1～36により、1,3-ジオキサンから4-オキサアルデヒドへの本発明による転換のための変化率、選択率、ならびに触媒の種類、選択された温度及び負荷（WHSV）を説明する。実験結果を第3表にまとめて示す。

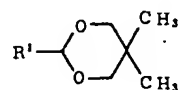
原料物質は次式



で表わされ、この式中の R^2 及び R^3 は水素原子、 R^4 及び R^5 はメチル基である。個々の例は第1表参照。

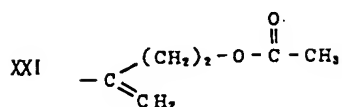
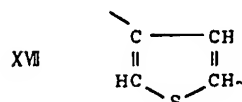
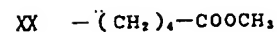
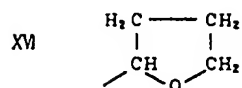
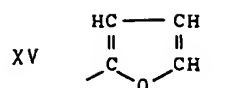
第 1 表

一般式

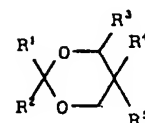


№	- R ¹	№	- R ¹
I	- H	K	$-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$
II	- CH ₃	X	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$
III	- n - C ₃ H ₇	XI	- n - C ₉ H ₁₉
IV	- i - C ₃ H ₇	XII	
V	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$	XIII	
VI	- CH=CH ₂	XIV	
VII	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2$		
VIII	$-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$		

第 2 表

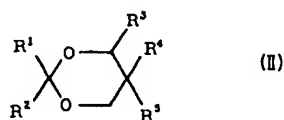


一般式

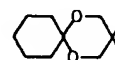


例	-R ¹	-R ²	-R ³	-R ⁴	-R ⁵
XXII	-n-C ₃ H ₇	-H	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅
XXIII	-n-C ₃ H ₇	-H	-H	-CH ₃	-C ₆ H ₅
XXIV	-n-C ₃ H ₇	-H	-i-C ₃ H ₇	-CH ₃	-CH ₃
XXV	$-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	-H	-H	-H	-H
XXVI	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	-CH ₃
XXVII*	$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-$		-H	-CH ₃	-CH ₃
XXVIII	-CH ₃	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	-H	-CH ₃	-CH ₃

他の原料物質は次式で表わされる。個々の例は第 2 表参照。



* の構造式：



第 3 表

例	原料	触媒	温度 ℃	WHSV h ⁻¹	変化率 %	4-オキサ ルデヒドの 選択率 %
1	I	A	350	2	38.1	82.9
2	I	B	400	2.5	19.1	68.0
3	I	C	400	2	50.0	75.0
4	I	D	350	2	37.0	79.0
5	II	B	350	2	93.3	48.6
6	II	D	350	2	81.1	53.6
7	III	B	350	2	85	81.4
8	IV	B	250	1.8	43.5	91.7
9	V	B	250	2	22.4	96.0
10	VI	B	250	2	81.6	99.0
11	VII	B	350	2	74.5	81.4
12	VII	D	350	2	42.0	85.4
13	VIII	B	350	2	87.9	79.9
14	IX	B	300	3	85.8	92.8
15	IX	D	250	3	88.4	91.0
16	X	B	300	2.5	29.5	90.2

17	XI	B	300	2.5	100	69.7
18	XII	B	350	5	100	89.4
19	XIII	B	300	2.5	27.4	81.8
20	XIV	B	250	2.5	90.7	78.9
21	XV	B	300	2.2	67.0	94.8
22	XVI	B	300	2.2	12.3	82.1
23	XVII	B	250	3.5	58.7	81.1
24	XVIII	B	300	2	26.6	87.0
25	XX	B	300	2	31.9	90.3
26	XX	B	250	3	18.0	89.4
27	XX	B	300	3	51.2	86.1
28	XXI	D	350	2	47.4	62.0
29	XXII	B	250	2.5	41.1	89.8
30	XXII	B	300	2.5	65.0	77.7
31	XXIII	B	300	3	57.6	45.0
32	XXIV	B	250	2.5	6.5	69.2
33	XXV	B	350	2	52.2	33.5
34	XXVI	B	300	1.8	31.5	87.6
35	XXVI	B	250	2	25.7	94.2
36	XXVIII	B	250	2	54.0	52.1

例 3 7

化合物Ⅲを、350℃及びWHSV=2 h⁻¹で触媒Bを用いて、2ℓ/hの窒素の存在下に反応させた。75時間の全反応時間に、変化率85%で選択率81.4%においてブトキシビバリンアルデヒドが得られた。第4表に示されるように、この期間内に触媒の失活は認められなかった。

第 4 表

反応時間	11時間	29時間	35時間	52時間	75時間
4-オキサアルデヒド*	65.0	72.3	72.3	73.8	73.5

*は排出物中の重量%

例 3 8

種々の温度供給における8日間にわたる長期実験によると、変化率は温度の上昇に伴って著しく上昇し、選択率は300℃以上で低下した(第5表参照)。反応は、反応器に触媒^{50g}Bを充

第 6 表

例	原料	触媒	温度℃	WHSV h ⁻¹	変化率	4-オキサアルデヒドの選択率%
39	XII	E	300	2.5	48.9	77.1
40	Ⅲ	E	250	2.5	12.6	13.5

第 7 表

新化合物の沸点及び収率。

化合物	沸点/圧力 ℃/mbar	単離した 収率 %
$R-CH_2-O-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{C}}-\overset{\overset{O}{ }}{C}-H$		
R=		
$H_2C=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-$	105/90	58
$H_2C=\overset{\overset{C_2H_5}{ }}{C}-$	87/15	69
$n-C_3H_7-\overset{\overset{C_2H_5}{ }}{CH}-$	85/1	77




填し、塩浴中の等温条件下で、毎時150mlの2-プロピル-5,5-ジメチル-1,3-ジオキサン(化合物Ⅲ)の導通において行われた。

第 5 表

温度	250℃	275℃	300℃	325℃
反応時間	2日	2日	2日	2日
変化率(%)	28	54	82	91
選択率				
ブトキシビバリンアルデヒド(%)	95	95	85	78

例 3 9 ~ 4 0

この例は比較触媒を使用する比較例である。第6表に示す実験結果は、最初の2時間で得られたもので、その後は触媒は作用しなかった。

	96~98/5	62
	92~94/1	50
	103~106/0.6	21
H ₃ COOC-(CH ₂) ₄ -	110~112/1	15
$H_3C-\overset{\overset{O}{ }}{C}-O-(CH_2)_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-$	94/0.5	27
$n-C_3H_7-CH_2-O-\overset{\overset{1-H_7C_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}}-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-\overset{\overset{O}{ }}{C}-H$	83~85/10	4
$H_2C=\overset{\overset{H_3C_2}{ }}{C}-CH_2-O-(CH_2)_2-\overset{\overset{O}{ }}{C}-H$	74~75/12	15

出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト
代理人 弁理士 小林 正 雄

第 1 頁の続き

⑤ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 69/145		6556-4H
C 07 D 69/708		6556-4H
C 07 D 213/30		7138-4C
307/12		6640-4C
319/06		7822-4C
333/16		7822-4C
405/04		7431-4C
407/04		7431-4C
409/04		7431-4C
521/00		7822-4C
// (C 07 D 405/04		
213:00		
319:00)		
(C 07 D 407/04		
307:00		
319:00)		
(C 07 D 409/04		
319:00		
333:00)		